

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-183230

⑬ Int. Cl.

G 02 F 1/35  
C 08 F 38/00

識別記号

504  
MPU

庁内整理番号

7348-2H  
8416-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

## ⑮ 発明の名称 有機非線形光学材料及びその製造方法

⑯ 特願 平1-2599

⑯ 出願 平1(1989)1月9日

⑰ 発明者 赤木 与志郎 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑰ 発明者 石野 真理子 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑰ 発明者 井上 敦央 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑰ 発明者 中嶋 義晴 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑰ 出願人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

⑰ 代理人 弁理士 杉山 毅至 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

有機非線形光学材料およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 固相重合によって結晶性高分子となりうる固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、π-電子共役系であるベンゼン環を骨格とし両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を積層してなることを特徴とする有機非線形光学材料。

2. 固有重合によって結晶性高分子となりうる固有重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、π-電子共役系であるベンゼン環を骨格とし、両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成することを特徴とする有機非線形光学材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〈産業上の分野〉

本発明は薄膜非線形光学材料と、その製造方法に関するものである。

## 〈従来の技術〉

非線形光学材料として、π-電子共役系を介して電子供与基と電子受容基を有する有機化合物は、無機化合物と比べて非常に大きい非線形光学特性を示すこと、又、有機化合物は比較的自由な分子設計の可能性を有している点でも注目されている。

しかし、この非線形光学材料を実用デバイスとして使用し、第2高調波発生などの非線形光学特性を大きく発生させるためには、これら有機分子を配向・結晶化させることが重要である。配向有機薄膜形成法としては従来LB法(ラングミュア・プロジェクト法)が知られている。同方法は水面上へ、一方に親水基を有し、他方に疎水基を持つ有機分子を単分子状に展開し、有機分子が水面上に垂直に立った状態で、適当な基板上に累積することを特徴とするものであり、通常は有機分子軸が基板に垂直方向に配向した薄膜を得ることができる。

しかしながらLB法で用いる有機分子には、以下に述べる制約がある。まず、同方法を用いて配

向を効果的に発現させるためには用いられる有機分子が長鎖アルキル基を骨格とし、両端の親水基と疏水基がバランスよく釣り合つよう設計、合成されたものでなければならぬこと、又、長鎖アルキル基は數10 Åに及んでいるため両端における構造的相違が弱くなることが避けられない。又、工程が湿式法であるために材料的にも制約が伴うこと、単分子形成であるために所定の厚さにするには多大な時間がかかるということも無視し難い。

LB法の他の薄膜形成法として真空蒸着法がある。同法は乾式法であり、近年有機化合物の薄膜形成法として一般的な方法となりつつある。ところがこの真空蒸着法では一般に分子の配向性を制御することは容易ではない。これはIV族半導体、化合物半導体、もしくは一般の無機化合物の時のように結晶構造、格子定数の似かよつた薄膜形成用基板と被膜物質の組みあわせを選ぶことができないという事情によるところが大きい。

これを解決するために基板として一軸延伸配向

相重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、π-電子共役系であるベンゼン環を骨格とし両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を積層してなる有機非線形光学材料、及び

(2) 固相重合によって結晶性高分子となりうる固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物薄膜上に、π-電子共役系であるベンゼン環を骨格とし、両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成供与基および電子受容基を各々有する分子の層を真空蒸着法で形成する有機非線形光学材料の製造方法から構成される。

#### 〈作用〉

すなわち本発明では、基板として結晶化度の高い薄膜が得られる固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物を用い、蒸着分子として上記π-電子共役系の両端に電子供与基および電子受容基を各々有する分子を用いることにより、蒸着分子を一定の向きに配向積層させ、薄膜有機非線形光学材料を提

性のポリエチルフィルム等を用いることにより被蒸着有機分子の配向を規制する方法があるが、配向度は低い。

#### 〈発明が解決しようとする課題〉

前項で述べたように従来技術ではLB法、真空蒸着法のいずれの薄膜形成法であっても、良質の結晶性薄膜を形成するに際する共通する問題点として、薄膜を形成するのに必要な基板を得がたいということが挙げられる。本発明の目的は、実用的な薄膜形成手段である真空蒸着法を用いつつも、蒸着用基板として化学的性質、幾何学的形状が大きく異なる無機化合物から成る基板ではなく、被蒸着有機分子と親和力が高くかつ結晶性の高い高配向性有機高分子材料から成る基板を用いることにより、被蒸着有機分子が高密度に配向した、非線形性の大きな薄膜有機非線形光学材料を提供することにある。

#### 〈課題を解決するための手段〉

上記目的を実現するため本発明は、

(1) 固相重合によって結晶性高分子となりうる固

供しうることを思いました。

固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物から成る薄膜を基板として用いることにより、蒸着分子の配向方向を規定することができるが、ラングミュア・プロジェクト法が基板の垂直方向に分子が配向するのとは異なり、本発明によれば基板として用いる脂肪族ジアセチレン化合物の側鎖に用いる官能基により制御しうる可能性をも有するものである。

本発明に於ける固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物とはジアセチレン基の両端に脂肪族官能基を有しており熱あるいは光、特に紫外線下で固相にて容易に重合し、かつ結晶を形成するものを指す。ジアセチレン化合物の重合速度等の反応性は一般に側鎖官能基の種類、サイズによって規定される事が知られているが一方結晶性は側鎖官能基の化学的性質に依存するとされている。脂肪族ジアセチレン化合物の化学式は一般に  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$  と表されるが具体的には  $R = -(CH_2)_mCH_2$ 、 $R' = -CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_nCOOH$ 。

$-(CH_2)_gOCONH(CH_2)_RCH_3$ 、もしくは  $R=R'=-(CH_2)_mOH$ 、 $-(CH_2)_nOCONH(CH_2)_RCH_3$ 、等が望ましい。これら側鎖官能基の長さとサイズは高分子結晶格子のサイズに反映し、-OH基やウレタン基-OCONH-は分子内、間での水素結合形成に寄与するため高分子結晶の結晶度を支配する要素として働く。蒸着分子の基板として用いるこれら固相重合性脂肪族ジアセチレン化合物の厚さは特に限定されない。又、基板として用いるこれらジアセチレン化合物は光学素子との結合等のため石英ガラス、化合物半導体、金属上に付着させて用いる。基板形成は溶液塗布法、蒸着法のいずれでもよい。均一性等の観点からは蒸着法が望ましいが熱分解等の困難を伴う場合には溶液塗布によってもよいことは勿論である。

次に本発明で用いられるπ-電子共役系の両端に電子供与基、および電子受容基を各介する非線形有機被蒸着分子について説明する。

本発明で用いられるπ-電子共役系は、ベンゼ

定しないが配向性、光学特性を良好に発現させるためには蒸着膜厚が100Å～10μm程度であることが望ましい。又、蒸着源温度は有機化合物の分解を避けるため著しい高温は望ましくない。

#### 〈実施例〉

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

用いた固相重合性脂肪族ジアセチレンモノマーの名称、化学式、形成方法、形成温度、膜厚を表1にまとめて示す。

（以下 略）

ン、1,2-ジフェニルエチレン、1,2-ジフェニルアセチレン、1,4-ジフェニルジアセチレンが望ましい。又、電子供与基には、アミノ基、N-メチルアミノ基に代表されるN-アルキルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基に代表されるN,N-ジアルキルアミノ基、等が代表的であるがヒドロキシ基、アルコキシ基でもよい。一方、電子受容基には、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、カルボニル基、等が挙げられる。

具体的な化合物としては特にこれ等に限定されないが、m,p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、1-(4'-N,N'-ジメチルアミノフェニル)-4-(4'-ニトロフェニル)ジアセチレン、m-ジニトロベンゼン、2-ブロモ-4-ニトロアニリン、ホルミルニトロフェニルヒドラジン、ニトロ-4-フェニル-N-(メチルシアノメチル)アミンといった化合物が挙げられる。

本発明における被蒸着分子の蒸着方法は特に限

表 1

名 称	化 学 式	形成法	形成温度	膜 厚
4, 6-decadiyne-1, 10 diol	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R=(CH_2)_8-OH$	真空蒸着	110±10°C	400 Å
tricosa-(10, 12)-diynoicacid	$R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ $R=(CH_2)_9-CH_3, R'=(CH_2)_8-COOH$	真空蒸着	50±10°C	400 Å
diacetylene-4-Byoxy = carbonylmethylurethane	$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ $R=(CH_2)_8-OCONHCH_2-OCOC_6H_5$	真空蒸着	>120°C	400 Å

これらは全て石英ガラス上に形成した。各基板は形成後、大気中で200W水銀ランプを用いて紫外線を照射し固相での重合を促進した。固相重合の完了したポリジアセチレン各試料の結晶性はX線回折法を用いて確認した。各々(0, 2n, 0)反射のみが観測され粉末原料とは明らかに異なる配向性を示した。

これら固相重合性脂肪族ポリジアセチレン結晶性薄膜の各々を基板として有機非線形光学材料である2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)を $2 \times 10^{-5}$  Torr の真空度で蒸着した。基板温度は室温、原料温度は90°Cであった。2-メチル-4-ニトロアニリンの蒸着膜厚は500~2000 Åであった。

結晶性高分子薄膜上に蒸着された2-メチル-4-ニトロアニリンの結晶配向性はX線回折法で評価した。なお比較のために本発明で述べた固相重合性ポリジアセチレンを蒸着、塗布していない石英ガラスを、そのまま基板として用い、上記実施例と同様に有機非線形光学材料である2-メチル

-4-ニトロアニリンを蒸着しX線回折法による評価を行った。これらの結果を表2に示す。

表 2

N.O.1	基 板	蒸着化合物	蒸着化合物の配向度
1	4, 6-decadiyne-1, 10 diol	2-メチル-4-ニトロアニリン	> 5
2	tricosa-(10, 12)-diynoicacid	◇	> 5
3	diacetylene-4-Byoxy = carbonylmethylurethane	◇	> 5
4	石英ガラス	○	2

\* 配向度は、X線回折法で得られる(112)回折強度の(020)回折強度に対する比として定義。

ここで(112)反射は2-メチル-4-ニトロアニリンの分子面がポリジアセチレン結晶性薄膜基板面にはほぼ平行、(020)反射は同分子面が基板面と垂直に配向している状態の密度を反映

している。ラングミュア・プロジェクト法が基板の垂直方向に分子が配列するのとは異なり、本発明の方法では分子面が基板に対し平行方向に配列した配向状態を実現することができた。又、固相重合性脂肪族シアセチレン結晶性薄膜基板上ではこれらの傾向が明らかに増大することを見い出した。

〈発明の効果〉

本発明の如く固相重合性脂肪族ポリシアセチレン結晶性蒸着膜もしくは結晶性塗布膜からなる基板上に、π-電子共役系の両端に電子供与基及び電子受容基を各々有する分子を蒸着することにより、同分子を一定の方向に配向横層させることができたものである。

代理人 井理士 杉山義至(他1名)